

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040150  
(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int. Cl. H01M 4/48  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-210113 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD  
(22)Date of filing : 17.07.1997 (72)Inventor : FUJIMOTO MASAHISA  
NOMA TOSHIYUKI  
NISHIO KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large discharging capacity and improve the charging and discharging cycle property by using an amorphous material of a specified oxide instead of oxides of IVB group or VB group elements for the lithium storage material for a negative electrode. C15

SOLUTION: An amorphous material of B203 is used as a lithium ion storage material. The amorphous material is obtained by, for example, thermally melting B203 and cooling the resultant B203. In the case the cation-oxygen bond strength is 335 kJ/mole or higher, B203 can be an oxide easy to be converted to be amorphous and can be a component easy to have an irregular three-dimensional mesh structure of glass, so that the oxide is called as the mesh-forming oxide or a glass forming oxide, of GeO2, SiO2, P2O5, As2O3, Sb2O3, V2O3, etc., are examples of the mesh-forming oxide and no lithium secondary battery with excellent properties can be obtained by using oxides besides the mesh-forming oxide. Since B203 is an amorphous material with stable three-dimensional mesh structure, the structure is hardly damaged even by repeated insertion and desertion of lithium and consequently, excellent charging and discharging cycle property can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40150

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/48

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-210113

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】  $B_2O_3$  からなる非晶質材料又は  $B_2O_3$  と陽イオン-酸素結合強度が  $335 \text{ kJ/mol}$  より小さい酸化物とからなる非晶質材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極を備える。

【効果】 放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記リチウムイオン吸蔵材が、 $B_2O_3$  からなる非晶質材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記リチウムイオン吸蔵材が、 $B_2O_3$  と、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物とからなる非晶質材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物が、 $MoO_2$ 、 $WO_3$ 、 $W_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Li_2O$ 、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $Na_2O$  及び  $K_2O$  よりなる群から選ばれた少なくとも一種の修飾酸化物からなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物が、 $PbO$ 、 $ZnO$ 、 $CdO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  及び  $Al_2O_3$  よりなる群から選ばれた少なくとも一種の中間酸化物からなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物が、 $MoO_2$ 、 $WO_3$ 、 $W_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Li_2O$ 、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $Na_2O$  及び  $K_2O$  よりなる群から選ばれた少なくとも一種の修飾酸化物と、 $PbO$ 、 $ZnO$ 、 $CdO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  及び  $Al_2O_3$  よりなる群から選ばれた少なくとも一種の中間酸化物とからなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】前記非晶質材料が、 $B_2O_3$  1モル部と、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物9モル部以下とからなる請求項2～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、負極に用いるリチウムイオン吸蔵材の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の負極のリチウムイオン吸蔵材としては、炭素材料がよく知られている。

【0003】しかしながら、炭素材料は、導電性を有しているので、過充電すると、樹枝状のリチウム金属がその表面に析出する虞れがある。したがって、炭素材料を

使用する場合は、正極の容量を小さくしたり、充電器に過充電防止機能を備えたものを用いたりして、炭素材料の過充電を防止しなければならない。

【0004】そこで、炭素材料に代わる負極のリチウムイオン吸蔵材として、Ge、Snなどの周期律表のIVB族又はVB族の元素の酸化物が、提案されている（特開平7-122274号公報参照）。これらの酸化物を使用することにより、放電容量が比較的大きく、しかも過充電しても樹枝状のリチウム金属が負極の表面に析出しない二次電池を得ることができるとされている。

【0005】しかしながら、本発明者らが検討した結果、これらの酸化物を負極のリチウムイオン吸蔵材として用いた場合には、充放電、すなわちリチウムイオンの挿入・脱離を繰り返すと、酸化物の構造破壊が急激に進み、放電容量が短サイクル裡に減少することが分かった。すなわち、特開平7-122274号公報に開示の二次電池は、充放電サイクル特性に課題があることが分かった。

【0006】したがって、本発明は、放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では、負極のリチウムイオン吸蔵材として、IVB族又はVB族元素の酸化物に代えて、特定の酸化物からなる非晶質材料が使用される。すなわち、本発明に係るリチウム二次電池（第1電池）は、正極と、リチウムイオン吸蔵材が $B_2O_3$ （三酸化二ホウ素）からなる非晶質材料である負極と、非水電解質とを備える。また、別の本発明に係るリチウム二次電池（第2電池）は、正極と、リチウムイオン吸蔵材が $B_2O_3$  と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物とからなる非晶質材料である負極と、非水電解質とを備える。この明細書では、第1電池と第2電池とを、本発明電池と総称することがある。

【0008】第1電池では、リチウムイオン吸蔵材として、 $B_2O_3$  からなる非晶質材料が使用される。この非晶質材料は、例えば、 $B_2O_3$  を加熱熔融させた後、冷却することにより得られる。 $B_2O_3$  は、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モル以上で、非晶質材料を形成し易い酸化物であり、ガラスの不規則な3次元網目構造を形成する成分であることから、網目形成酸化物又はガラス形成酸化物と呼ばれている。網目形成酸化物としては、他に、 $GeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $V_2O_5$  などがあるが、これらの他の網目形成酸化物では、特性の良いリチウム二次電池を得ることはできない。

【0009】第2電池では、リチウムイオン吸蔵材として、 $B_2O_3$  と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物とからなる非晶質材料が使用され

る。この非晶質材料は、例えば、 $B_2O_3$  と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物との混合物を加熱熔融させた後、冷却することにより得られる。陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物としては、 $MoO_2$  (陽イオン-酸素結合強度250kJ/モルより小)、 $WO_3$  (同250kJ/モルより小)、 $W_2O_5$  (同250kJ/モルより小)、 $Bi_2O_3$  (同250kJ/モルより小)、 $Sc_2O_3$  (同250kJ/モル)、 $La_2O_3$  (同242kJ/モル)、 $Y_2O_3$  (同209kJ/モル)、 $MgO$  (同155kJ/モル)、 $Li_2O$  (同151kJ/モル)、 $BaO$  (同138kJ/モル)、 $CaO$  (同134kJ/モル)、 $SrO$  (同134kJ/モル)、 $Na_2O$  (同84kJ/モル)、 $K_2O$  (同54kJ/モル) などの修飾酸化物、及び、 $PbO$  (同180kJ/モル)、 $ZnO$  (同180kJ/モル)、 $CdO$  (同251kJ/モル)、 $TiO_2$  (同305kJ/モル)、 $ZrO_2$  (同255kJ/モル)、 $Al_2O_3$  (同222kJ/モル) などの中間酸化物が挙げられる。修飾酸化物は、網目形成酸化物が形成する網目の中に入って、非晶質材料の性質を変える。また、中間酸化物は、それ単独では非晶質材料を形成することはできないが、その陽イオンがわずかに $B^{3+}$ と置換して網目の一部を形成する網目形成酸化物としての役割と、修飾酸化物としての役割とを、併有する。陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物としては、修飾酸化物及び中間酸化物の両方を使用してもよく、いずれか一方のみを使用してもよい。また、修飾酸化物及び中間酸化物は、いずれも一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を選択して使用してもよい。

【0010】第2電池においてリチウムイオン吸蔵材として使用する非晶質材料としては、 $B_2O_3$  1モル部と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物を9モル部以下とからなるものが好ましい。陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物の割合が多くなり過ぎると、放電容量が減少するとともに、充放電サイクル特性が悪くなる。

【0011】本発明は、リチウム二次電池の負極のリチウムイオン吸蔵材の改良に関する。それゆえ、電池を構成する他の部材・要素については、リチウム二次電池用として従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【0012】正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiTiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$  等のリチウム・遷移金属複合酸化物が例示される。

【0013】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボ

ネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。非水電解液の溶質(電解質塩)としては、 $LiPF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$  が例示される。固体電解質を用いることも可能である。

【0014】本発明電池は、放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い。充放電サイクル特性が良い理由は定かではないが、負極のリチウムイオン吸蔵材として使用されている $B_2O_3$  が、安定な3次元網目構造を有する非晶質材料であるので、リチウムの挿入・脱離を繰り返しても、その構造破壊が起こりにくいためと推察される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実験1) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物からなる非晶質材料である第1電池A1及びリチウムイオン吸蔵材が修飾酸化物からなる非晶質材料である比較電池AC1を作製し、各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0017】(第1電池A1の作製) 下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いてAAサイズの第1電池A1を作製した。正極と負極の容量比を1:1.1とした。セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。電池寸法は、直径18mm;高さ65mmである。

【0018】〔正極の作製〕 $LiCoO_2$  90重量部と、アセチレンブラック(導電剤)6重量部と、ポリフッ化ビニリデン4重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔(集電体)の両面にドクターブレード法により塗布した後、100°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕 $B_2O_3$  (網目形成酸化物)を窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10 $\mu$ mの $B_2O_3$  からなるガラス粉末(非晶質材料)を得た。この粉末がガラス粉末であることは、X線回折分析(XRD)でピークが認められないことにより確認した。このガラス粉末(リチウムイオン吸蔵材)90重量部と、天然黒鉛(導電剤)5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔(集電体)の両面にドクターブレード法により塗布した後、100°Cで2時間真空乾

燥して、負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0021】〔比較電池AC1の作製〕負極の作製において $\text{B}_2\text{O}_3$ に代えて $\text{SnO}$ （修飾酸化物）を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、比較電池AC1を作製した。

【0022】〈各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率〉各電池について、1000mAで4.2Vまで定電流充電した後、1000mAで2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量(mAh)及び下式で定義される500サイクル目の容量残存率(%)を調べた。結果を表1に示す。

【0023】容量残存率(%) = (500サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【0024】

【表1】

電池	網目形成酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
A1	$\text{B}_2\text{O}_3$	1800	90
AC1	$\text{SnO}$	1700	10

【0025】表1に示すように、第1電池A1の500サイクル目の容量残存率は90%と大きいものに対して、比較電池AC1の500サイクル目の容量残存率は10%と極めて小さい。この事実から、第1電池A1は、比

較電池AC1に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第1電池A1は、比較電池AC1に比べて、放電容量が大きい。

【0026】〔実験2〕この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B1～B14及びリチウムイオン吸蔵材が2種の修飾酸化物からなる非晶質材料である比較電池BC1～BC14を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0027】〔第2電池B1～B14の作製〕 $\text{B}_2\text{O}_3$ と表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10 $\mu\text{m}$ のガラス粉末（非晶質材料）を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B1～B14を作製した。

【0028】〔比較電池BC1～BC14の作製〕負極の作製において、 $\text{B}_2\text{O}_3$ と表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物に代えて、 $\text{SnO}$ と表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B1～B14の作製と同様にして、比較電池BC1～BC14を作製した。

【0029】上記の各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

電池	網目形成酸化物	修飾酸化物	放電容量 (mAh)	容量残 存率(%)
B 1	$B_2O_3$	$Sc_2O_3$	1950	90
B 2	$B_2O_3$	$La_2O_3$	1900	88
B 3	$B_2O_3$	$Y_2O_3$	1910	91
B 4	$B_2O_3$	$MgO$	2000	85
B 5	$B_2O_3$	$Li_2O$	1900	88
B 6	$B_2O_3$	$BaO$	2010	87
B 7	$B_2O_3$	$CaO$	1950	88
B 8	$B_2O_3$	$SrO$	1850	83
B 9	$B_2O_3$	$Na_2O$	1820	84
B 10	$B_2O_3$	$K_2O$	1850	83
B 11	$B_2O_3$	$MoO_3$	1830	86
B 12	$B_2O_3$	$WO_3$	1950	87
B 13	$B_2O_3$	$W_2O_5$	2050	90
B 14	$B_2O_3$	$Bi_2O_3$	1850	89
BC 1	$SnO$	$Sc_2O_3$	1600	8
BC 2	$SnO$	$La_2O_3$	1640	15
BC 3	$SnO$	$Y_2O_3$	1650	13
BC 4	$SnO$	$MgO$	1670	9
BC 5	$SnO$	$Li_2O$	1650	18
BC 6	$SnO$	$BaO$	1660	15
BC 7	$SnO$	$CaO$	1620	14
BC 8	$SnO$	$SrO$	1590	17
BC 9	$SnO$	$Na_2O$	1570	16
BC 10	$SnO$	$K_2O$	1550	8
BC 11	$SnO$	$MoO_3$	1610	16
BC 12	$SnO$	$WO_3$	1630	15
BC 13	$SnO$	$W_2O_5$	1630	11
BC 14	$SnO$	$Bi_2O_3$	1670	9

【0031】表2に示すように、第2電池B1～B14は、500サイクル目の容量残存率が83～91%と高いのに対して、比較電池BC1～BC14は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B1～B14は、比較電池BC1～B14に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B1～B14は、比較電池BC1～BC14に比べて、放電容量が大きい。

【0032】(実験3) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B15～B20及びリチウムイオン吸蔵材が修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC15～BC20を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0033】(第2電池B15～B20の作製)  $B_2O_3$ と表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融

させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10 $\mu$ mのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B15～B20を作製した。

【0034】(比較電池BC15～BC20の作製) 負極の作製において、 $B_2O_3$ と表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物に代えて、 $SnO$ と表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B15～B20の作製と同様にして、比較電池BC15～BC20を作製した。

【0035】上記の各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

電池	網目形成酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
B15	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	1950	90
B16	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	1900	88
B17	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1910	91
B18	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	2000	85
B19	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	1900	88
B20	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2010	87
BC15	SnO	PbO	1600	8
BC16	SnO	ZnO	1640	15
BC17	SnO	TiO <sub>2</sub>	1650	13
BC18	SnO	ZrO <sub>2</sub>	1670	9
BC19	SnO	CdO	1650	18
BC20	SnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1660	15

【0037】表3に示すように、第2電池B15～B20は、500サイクル目の容量残存率が85～91%と高いのに対して、比較電池BC15～BC20は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B15～B20は、比較電池BC15～B20に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B15～B20は、比較電池BC15～BC20に比べて、放電容量が大きい。

【0038】(実験4) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B21～B38及びリチウムイオン吸蔵材が2種の修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC21～BC38を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0039】(第2電池B21～B38の作製) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1

000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B21～B38を作製した。

【0040】(比較電池BC21～BC38の作製) 負極の作製において、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物に代えて、SnOと表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B21～B38の作製と同様にして、比較電池BC21～BC38を作製した。

【0041】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表4及び表5に示す。

【0042】

【表4】



電池	網目形成酸化物	修飾酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
B 2 1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1950	90
B 2 2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1900	88
B 2 3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1910	91
B 2 4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	2000	85
B 2 5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1900	88
B 2 6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2010	87
BC 2 1	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1600	8
BC 2 2	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1640	15
BC 2 3	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1650	13
BC 2 4	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1670	9
BC 2 5	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1650	18
BC 2 6	SnO	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1660	15
B 2 7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	1900	90
B 2 8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	1850	88
B 2 9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1860	91
B 3 0	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1960	85
B 3 1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CdO	1830	88
B 3 2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	87
BC 2 7	SnO	MoO <sub>3</sub>	PbO	1400	8
BC 2 8	SnO	MoO <sub>3</sub>	ZnO	1340	15
BC 2 9	SnO	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1250	13
BC 3 0	SnO	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1370	9
BC 3 1	SnO	MoO <sub>3</sub>	CdO	1350	18
BC 3 2	SnO	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1360	15

【0043】

【表5】

電池	網目形成酸化物	修飾酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
B 3 3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	1910	90
B 3 4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	1860	88
B 3 5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1880	91
B 3 6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1900	85
B 3 7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	1870	88
B 3 8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2020	87
BC 3 3	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	1430	8
BC 3 4	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	1370	15
BC 3 5	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1340	14
BC 3 6	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1400	9
BC 3 7	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	1350	18
BC 3 8	SnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1390	15

【0044】表4及び表5に示すように、第2電池B 2 1～B 3 8は、500サイクル目の容量残存率が85～91%と高いのに対して、比較電池BC 2 1～BC 3 8は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B 2 1～B 3 8は、比較電池BC 2 1～B 3 8に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B 2 1～B 3 8は、比較電池BC 2 1～BC 3 8に比べて、放電容量が大きい。

【0045】(実験5) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B 3 9～B 9 4及びリチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B 9 5～B 1 6 6を作製し、これらの各電池の放電容量及び500サイクル目の容量残存率から、第2電池において使用する非晶質材料の陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物の好適な含有量を調べた。

【0046】(第2電池B39~B94の作製)  $B_2O_3$  と表6又は表7に示す修飾酸化物とのモル比1:1、3:7、1:9又は9:91の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10 $\mu$ mのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B39~B94を作製した。

【0047】(第2電池B95~B166の作製)  $B_2O_3$  と表8、表9又は表10に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比1:1:1、1:2:2、2:9:9又は9:45:46の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて

1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10 $\mu$ mのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B95~B166を作製した。

【0048】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表6~表10に示す。

【0049】

【表6】

電池	酸化物X	修飾酸化物Y	モル比(X:Y)	放電容量(mAh)	容量残存率(%)
B39	$B_2O_3$	$Sc_2O_3$	1:1	1940	91
B40	$B_2O_3$	$Sc_2O_3$	3:7	1945	92
B41	$B_2O_3$	$Sc_2O_3$	1:9	1940	90
B42	$B_2O_3$	$Sc_2O_3$	9:91	1850	80
B43	$B_2O_3$	$La_2O_3$	1:1	1905	89
B44	$B_2O_3$	$La_2O_3$	3:7	1899	88
B45	$B_2O_3$	$La_2O_3$	1:9	1897	87
B46	$B_2O_3$	$La_2O_3$	9:91	1730	75
B47	$B_2O_3$	$Y_2O_3$	1:1	1910	91
B48	$B_2O_3$	$Y_2O_3$	3:7	1905	90
B49	$B_2O_3$	$Y_2O_3$	1:9	1911	92
B50	$B_2O_3$	$Y_2O_3$	9:91	1800	81
B51	$B_2O_3$	MgO	1:1	2000	85
B52	$B_2O_3$	MgO	3:7	1999	86
B53	$B_2O_3$	MgO	1:9	1995	83
B54	$B_2O_3$	MgO	9:91	1910	71
B55	$B_2O_3$	$Li_2O$	1:1	1900	88
B56	$B_2O_3$	$Li_2O$	3:7	1899	89
B57	$B_2O_3$	$Li_2O$	1:9	1901	87
B58	$B_2O_3$	$Li_2O$	9:91	1801	75
B59	$B_2O_3$	BaO	1:1	2011	89
B60	$B_2O_3$	BaO	3:7	2015	86
B61	$B_2O_3$	BaO	1:9	2009	88
B62	$B_2O_3$	BaO	9:91	1905	76
B63	$B_2O_3$	CaO	1:1	1950	88
B64	$B_2O_3$	CaO	3:7	1955	89
B65	$B_2O_3$	CaO	1:9	1937	87
B66	$B_2O_3$	CaO	9:91	1805	77

【0050】

【表7】

電池	顔見形成 酸化物	修飾酸化物 Y	モル比 (X:Y)	放電容量 (mAh)	容量残 率(%)
B67	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	1:1	1856	82
B68	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	3:7	1855	83
B69	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	1:9	1849	84
B70	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	9:91	1745	73
B71	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	1:1	1821	85
B72	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	3:7	1822	84
B73	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	1:9	1825	83
B74	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	9:91	1701	72
B75	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	1:1	1849	83
B76	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	3:7	1850	82
B77	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	1:9	1853	85
B78	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	9:91	1745	71
B79	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	1:1	1832	87
B80	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	3:7	1835	85
B81	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	1:9	1830	84
B82	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	9:91	1740	75
B83	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	1:1	1951	87
B84	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	3:7	1955	86
B85	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	1:9	1950	86
B86	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	9:91	1855	73
B87	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:1	2051	90
B88	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3:7	2045	91
B89	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:9	2051	90
B90	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9:91	1851	81
B91	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	1850	88
B92	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:7	1853	87
B93	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:9	1850	89
B94	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9:91	1743	78

【0051】

【表8】

電池	酸化物文	飾酸物	中酸物	モル比 (X:Y:Z)	放電容量 (mAh)	容量残 (%)
B 9 5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1:1:1	1 9 5 0	9 0
B 9 6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1:2:2	1 9 4 9	9 1
B 9 7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	2:9:9	1 9 4 0	9 0
B 9 8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	9:45:46	1 8 3 0	7 8
B 9 9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1:1:1	1 9 0 0	8 7
B 100	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1:2:2	1 8 9 0	8 8
B 101	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	2:9:9	1 8 9 9	8 6
B 102	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	9:45:46	1 8 0 0	7 5
B 103	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:1:1	1 9 1 0	9 2
B 104	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:2:2	1 9 1 2	9 1
B 105	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	2:9:9	1 9 1 1	9 0
B 106	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	9:45:46	1 8 1 1	8 1
B 107	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:1:1	2 0 0 0	8 4
B 108	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:2:2	2 0 0 1	8 6
B 109	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	2:9:9	1 9 9 8	8 3
B 110	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	9:45:46	1 9 0 0	7 1
B 111	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1:1:1	1 9 0 1	8 7
B 112	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1:2:2	1 9 1 0	8 8
B 113	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	2:9:9	1 9 0 0	8 9
B 114	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	9:45:46	1 8 0 1	7 9
B 115	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:1	2 0 1 1	8 6
B 116	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:2:2	2 0 0 9	8 8
B 117	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:9:9	2 0 1 2	8 5
B 118	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9:45:46	1 8 0 0	7 4

【0052】

【表9】

電池	酸化物文	飾酸物	中酸物	モル比 (X:Y:Z)	放電容量 (mAh)	容量残 (%)
B 119	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	1:1:1	1 9 0 1	9 1
B 120	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	1:2:2	1 9 0 0	9 2
B 121	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	2:9:9	1 8 9 9	9 0
B 122	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	PbO	9:45:46	1 8 0 0	8 0
B 123	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	1:1:1	1 8 4 5	8 7
B 124	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	1:2:2	1 8 5 0	8 8
B 125	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	2:9:9	1 8 4 0	8 9
B 126	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZnO	9:45:46	1 7 2 0	7 9
B 127	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:1:1	1 8 6 2	9 1
B 128	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:2:2	1 8 5 7	9 0
B 129	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	2:9:9	1 8 6 0	8 9
B 130	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	9:45:46	1 7 5 0	7 9
B 131	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:1:1	1 9 6 1	8 6
B 132	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:2:2	1 9 5 5	8 5
B 133	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	2:9:9	1 9 6 5	8 6
B 134	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	9:45:46	1 8 5 5	7 5
B 135	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CdO	1:1:1	1 8 3 1	8 8
B 136	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CdO	1:2:2	1 8 3 5	8 6
B 137	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CdO	2:9:9	1 8 3 2	8 5
B 138	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	CdO	9:45:46	1 7 3 2	7 3
B 139	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:1	2 0 0 1	8 6
B 140	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:2:2	2 0 0 5	8 8
B 141	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:9:9	2 0 0 0	8 5
B 142	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9:45:46	1 9 0 0	7 3

【0053】

【表10】

電池	網目形成 酸化物X	修飾酸 化物Y	中間酸化 物Z	モル比 (X:Y:Z)	放電容量 (mAh)	容量残 存率(%)
B143	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	1:1:1	1911	91
B144	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	1:2:2	1905	90
B145	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	2:9:9	1909	89
B146	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	9:45:46	1812	79
B147	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	1:1:1	1865	87
B148	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	1:2:2	1863	86
B149	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	2:9:9	1862	88
B150	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	9:45:46	1765	75
B151	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:1:1	1882	92
B152	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	1:2:2	1879	91
B153	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	2:9:9	1881	90
B154	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	9:45:46	1782	80
B155	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:1:1	1901	84
B156	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1:2:2	1899	85
B157	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	2:9:9	1895	83
B158	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	9:45:46	1794	70
B159	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	1:1:1	1872	87
B160	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	1:2:2	1871	88
B161	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	2:9:9	1875	89
B162	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	9:45:46	1773	76
B163	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1:1	2021	88
B164	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:2:2	2017	89
B165	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:9:9	2021	86
B166	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9:45:46	1900	73

【0054】表6～表10より、第2電池における、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1モル部に対する陽イオン—酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物の割合は、9モル部以下とすることが好ましいことが分かる。

【0055】(実験6) この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(いずれも網目形成酸化物)からなる非晶質材料である比較電池BC39～BC44を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0056】負極の作製においてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代えてGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、比較電池BC39～BC44を作製した。

【0057】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表11に示す。

【0058】

【表11】

電池	網目形成 酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
BC39	GeO <sub>2</sub>	1500	7
BC40	SiO <sub>2</sub>	1650	10
BC41	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	3
BC42	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	8
BC43	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	2
BC44	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1000	9

【0059】表11に示すように、比較電池BC39～BC44は、第1電池A1に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第1電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる非晶質材料に代えて、GeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>からなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0060】(実験7) この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と修飾酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC45～BC128を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0061】負極の作製においてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代えてGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又

は $V_2O_5$ を使用したこと以外は第2電池B1～B14の作製と同様にして、比較電池BC45～BC128を作製した。

【0062】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容

量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表12、13及び14に示す。

【0063】

【表12】

電池	網見形成 酸化物	修飾酸化物	放電容量 (mAh)	容量残 (%)
BC45	$GeO_2$	$Sc_2O_3$	1500	5
BC46	$GeO_2$	$La_2O_3$	1540	12
BC47	$GeO_2$	$Y_2O_3$	1550	10
BC48	$GeO_2$	$MgO$	1570	6
BC49	$GeO_2$	$Li_2O$	1550	15
BC50	$GeO_2$	$BaO$	1560	12
BC51	$GeO_2$	$CaO$	1520	11
BC52	$GeO_2$	$SrO$	1490	14
BC53	$GeO_2$	$Na_2O$	1470	13
BC54	$GeO_2$	$K_2O$	1450	5
BC55	$GeO_2$	$MoO_3$	1510	13
BC56	$GeO_2$	$WO_3$	1530	12
BC57	$GeO_2$	$W_2O_5$	1530	8
BC58	$GeO_2$	$Bi_2O_3$	1570	6
BC59	$SiO_2$	$Sc_2O_3$	1550	8
BC60	$SiO_2$	$La_2O_3$	1590	15
BC61	$SiO_2$	$Y_2O_3$	1600	13
BC62	$SiO_2$	$MgO$	1620	9
BC63	$SiO_2$	$Li_2O$	1600	18
BC64	$SiO_2$	$BaO$	1610	15
BC65	$SiO_2$	$CaO$	1570	14
BC66	$SiO_2$	$SrO$	1540	17
BC67	$SiO_2$	$Na_2O$	1520	16
BC68	$SiO_2$	$K_2O$	1500	8
BC69	$SiO_2$	$MoO_3$	1560	16
BC70	$SiO_2$	$WO_3$	1580	15
BC71	$SiO_2$	$W_2O_5$	1580	11
BC72	$SiO_2$	$Bi_2O_3$	1620	9

【0064】

【表13】

電池	網目形成酸 化物	修飾酸化物	放電容量 (mAh)	容量殘 存率(%)
BC73	$P_2O_5$	$Sc_2O_3$	550	1
BC74	$P_2O_5$	$La_2O_3$	640	8
BC75	$P_2O_5$	$Y_2O_3$	650	6
BC76	$P_2O_5$	$MgO$	670	2
BC77	$P_2O_5$	$Li_2O$	650	11
BC78	$P_2O_5$	$BaO$	680	8
BC79	$P_2O_5$	$CaO$	620	7
BC80	$P_2O_5$	$SrO$	590	10
BC81	$P_2O_5$	$Na_2O$	570	9
BC82	$P_2O_5$	$K_2O$	550	1
BC83	$P_2O_5$	$MoO_3$	610	9
BC84	$P_2O_5$	$WO_3$	630	8
BC85	$P_2O_5$	$W_2O_5$	630	4
BC86	$P_2O_5$	$Bi_2O_3$	670	2
BC87	$As_2O_3$	$Sc_2O_3$	300	6
BC88	$As_2O_3$	$La_2O_3$	340	13
BC89	$As_2O_3$	$Y_2O_3$	350	11
BC90	$As_2O_3$	$MgO$	370	7
BC91	$As_2O_3$	$Li_2O$	350	16
BC92	$As_2O_3$	$BaO$	360	13
BC93	$As_2O_3$	$CaO$	320	12
BC94	$As_2O_3$	$SrO$	290	15
BC95	$As_2O_3$	$Na_2O$	270	14
BC96	$As_2O_3$	$K_2O$	250	6
BC97	$As_2O_3$	$MoO_3$	310	14
BC98	$As_2O_3$	$WO_3$	330	13
BC99	$As_2O_3$	$W_2O_5$	330	9
BC100	$As_2O_3$	$Bi_2O_3$	370	7

【0065】

【表14】

電池	網目形成酸 化物	修飾酸化物	放電容量 (mAh)	容量残 存率(%)
BC101	$Sb_2O_3$	$Sc_2O_3$	600	1
BC102	$Sb_2O_3$	$La_2O_3$	640	7
BC103	$Sb_2O_3$	$Y_2O_3$	650	5
BC104	$Sb_2O_3$	$MgO$	670	1
BC105	$Sb_2O_3$	$Li_2O$	650	10
BC106	$Sb_2O_3$	$BaO$	660	7
BC107	$Sb_2O_3$	$CaO$	620	6
BC108	$Sb_2O_3$	$SrO$	590	9
BC109	$Sb_2O_3$	$Na_2O$	570	8
BC110	$Sb_2O_3$	$K_2O$	550	1
BC111	$Sb_2O_3$	$MoO_3$	610	8
BC112	$Sb_2O_3$	$WO_3$	680	7
BC113	$Sb_2O_3$	$W_2O_5$	630	3
BC114	$Sb_2O_3$	$Bi_2O_3$	670	1
BC115	$V_2O_5$	$Sc_2O_3$	900	6
BC116	$V_2O_5$	$La_2O_3$	940	13
BC117	$V_2O_5$	$Y_2O_3$	950	11
BC118	$V_2O_5$	$MgO$	970	7
BC119	$V_2O_5$	$Li_2O$	950	16
BC120	$V_2O_5$	$BaO$	960	13
BC121	$V_2O_5$	$CaO$	920	12
BC122	$V_2O_5$	$SrO$	890	15
BC123	$V_2O_5$	$Na_2O$	870	14
BC124	$V_2O_5$	$K_2O$	850	6
BC125	$V_2O_5$	$MoO_3$	910	14
BC126	$V_2O_5$	$WO_3$	930	13
BC127	$V_2O_5$	$W_2O_5$	930	9
BC128	$V_2O_5$	$Bi_2O_3$	970	7

【0066】表12～表14に示すように、比較電池BC45～BC128は、第2電池B1～B14に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、 $B_2O_3$ と修飾酸化物とからなる非晶質材料に代えて、 $GeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 又は $V_2O_5$ と修飾酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0067】(実験8) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が $GeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 又は $V_2O_5$ と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC129～BC164を作製し、

これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0068】負極の作製において $B_2O_3$ に代えて $GeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 又は $V_2O_5$ を使用したこと以外は第2電池B15～B20の作製と同様にして、比較電池BC129～BC164を作製した。

【0069】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表15及び16に示す。

【0070】

【表15】



電池	網目形成酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
BC129	SiO <sub>2</sub>	PbO	1550	8
BC130	SiO <sub>2</sub>	ZnO	1590	15
BC131	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1600	13
BC132	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1620	9
BC133	SiO <sub>2</sub>	CdO	1600	18
BC134	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1610	15
BC135	GeO <sub>2</sub>	PbO	1400	5
BC136	GeO <sub>2</sub>	ZnO	1440	12
BC137	GeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1450	10
BC138	GeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1470	6
BC139	GeO <sub>2</sub>	CdO	1450	15
BC140	GeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1460	12
BC141	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	400	1
BC142	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	440	8
BC143	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	450	6
BC144	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	470	2
BC145	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	450	11
BC146	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	8

【0071】

【表16】

電池	網目形成酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率(%)
BC147	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	200	6
BC148	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	240	13
BC149	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	250	11
BC150	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	270	7
BC151	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	250	16
BC152	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260	13
BC153	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	600	1
BC154	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	640	7
BC155	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	650	5
BC156	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	670	1
BC157	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO	650	10
BC158	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	7
BC159	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	900	7
BC160	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	940	14
BC161	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	950	12
BC162	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	970	8
BC163	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	950	17
BC164	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	960	14

【0072】表15及び表16に示すように、比較電池BC129～BC164は、第2電池B15～B20に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と中間酸化物とからなる非晶質材料に代えて、GeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と中間酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0073】(実験9) この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC165～BC194を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0074】負極の作製においてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代えてGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用したこと以外は第2電池B21～B26の作製と同様にして、比較電池BC165～BC194を作製した。

【0075】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容

量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表17及び表18に示す。

【0076】

【表17】

電池	網目形成酸化物	修飾酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)
BC165	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1550	8
BC166	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1590	15
BC167	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1600	13
BC168	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1620	9
BC169	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1600	18
BC170	SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1610	15
BC171	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	1400	5
BC172	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	1440	12
BC173	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1450	10
BC174	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1470	6
BC175	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	1450	15
BC176	GeO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1460	12

【0077】

【表18】

電池	網目形成酸化物	修飾酸化物	中間酸化物	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)
BC177	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	400	1
BC178	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	440	8
BC179	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	450	6
BC180	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	470	2
BC181	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	450	11
BC182	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460	8
BC183	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	200	6
BC184	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	240	13
BC185	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	250	11
BC186	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	270	7
BC187	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	250	16
BC188	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260	13
BC189	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	660	1
BC190	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	640	7
BC191	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	650	5
BC192	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	670	1
BC193	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	650	10
BC194	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	7

【0078】表17及び表18に示すように、比較電池BC165～BC194は、第2電池B21～B26に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料に代えて、GeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As

<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0079】

【発明の効果】放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池が提供される。